

Octrooiraad



[10] A **Terinzagelegging** [11] **7601906**

Nederland

[19] NL

- [54] **Cyclische desorptiekoelmachine resp. - warmtepomp.**
- [51] Int.Cl²: F25B29/00.
- [71] Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.
- [74] Gem.: Ir. R.A. Bijl c.s.
Internationaal Octroobureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
Eindhoven.

[21] Aanvraag Nr. 7601906.

[22] Ingediend 25 februari 1976.

[32] --

[33] --

[31] --

[23] --

[61] --

[62] --

[43] Ter inzage gelegd 29 augustus 1977.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

PHN 8307

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

Cyclische desorptiekoelmachine resp.-warmtepomp.

De uitvinding heeft betrekking op een inrichting voor het transport van warmte van lagere naar hogere temperatuur door cyclische desorptie, bevattende tenminste een thermodynamische eenheid met een eerste kamer, waarin zich een sorptiemiddel voor een werkmedium bevindt, een de eerste kamer met een te koelen plaats verbreekbaar verbindende eerste warmteoverbrenginrichting, een de eerste kamer met een te verwarmen plaats verbreekbaar verbindende tweede warmteoverbrenginrichting, een via een verbindingsleiding met de eerste kamer verbonden tweede kamer, waarin zich een sorptiemiddel bevindt, dat bij gelijke werkmediumdruk sorbeert bij een hoger temperatuurniveau dan het sorptiemiddel in de eerste kamer, waarbij de tweede kamer verder is voorzien van een warmtebron en van een de tweede kamer met een warmteafnemer verbreekbaar verbindende derde warmteoverbrenginrichting voor het door cyclisch verwarmen en koelen van het sorptiemiddel in de tweede kamer toevoeren resp. onttrekken van werkmedium aan de eerste kamer.

Dergelijke inrichtingen omvatten koelmachines en warmtepompen.

Onder een sorptiemiddel is te verstaan een middel dat absorbeert en/of adsorbeert.

Bij een uit het Duitse octrooischrift 549.343 bekende inrichting van de aangeduide soort bestaan de onderbrekbare warmteoverbrenginrichtingen uit door kleppen gestuurde luchtkanalen.

Een nadeel van de bekende inrichting is zijn lage thermische rendement. Dit komt omdat de warmte, die bij sorptie van werkmedium door het sorptiemiddel in de tweede kamer op relatief hoge temperatuur vrijkomt, nutteloos verloren

7601906

PHN 8307

gaat.

Doel van de onderhavige uitvinding is een inrichting van de aangeduide soort met een verbeterd thermisch rendement te verschaffen.

5 De inrichting volgens de uitvinding heeft daartoe het kenmerk dat twee of meer thermodynamische eenheden aanwezig zijn, waarvan de eerste kamers hetzelfde sorptiemiddel bevatten, doch de tweede kamers onderling verschillende sorptiemiddelen die bij gelijke werkmediumdruk onderling op verschillende temperatuurniveau's sorberen, waarbij de tweede
10 kamers onderling in een volgorde van afnemend sorptietemperatuurniveau zijn gerangschikt en van elk paar naburige tweede kamers die met het hogere sorptietemperatuurniveau, als warmtebron voor die met het lagere sorptietemperatuurniveau, hiermede via de derde warmteoverbrenginrichting verbreekbaar is verbonden.
15

De warmte, die bij sorptie in de tweede kamer van de ene thermodynamische eenheid wordt ontwikkeld, wordt nu op voordelige wijze gebruikt voor desorptie in de tweede
20 kamer van de naburige thermodynamische eenheid.

Een gunstige uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding is gekenmerkt doordat in elke verbindingsleiding één of meer regeneratoren zijn opgenomen.

25 Dit geeft een verdere verbetering van het thermische rendement der inrichting.

Een verdere gunstige uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding heeft het kenmerk, dat het werkmedium waterstof is en de eerste en tweede kamers één of meer van de verbindingen geselecteerd uit de groep verbindingen van de formule AB_n bevatten, waarin A staat voor calcium of één of meer zeldzame aardmetalen, inclusief Y, eventueel gecombineerd met Th en/of Zr en/of Hf, waarin B staat voor Ni en/of Co, eventueel gecombineerd met Fe en/of Cu en waarin n een waarde heeft tussen ongeveer 3 en ongeveer 8,5.
30
35

7601906

PHN 8307

Dergelijke verbindingen, op zichzelf bekend uit bijvoorbeeld de ter inzage gelegde Nederlandse octrooiaanvraag 69 06 305 (PHN 3814 c), bieden het grote voordeel dat ze zeer snel waterstof absorberen en desorberen en bovendien een zeer groot sorptievermogen bezitten.

Een andere gunstige uitvoeringsvorm van de inrichting volgens de uitvinding is gekenmerkt doordat het werkmedium waterstof is en de eerste en tweede kamer één of meer van de verbindingen geselecteerd uit de groep verbindingen van de formule AD_m bevatten, waarin A staat voor één of meer zeldzame aardmetalen, inclusief Y, en D staat voor een of meer metalen uit de groep gevormd door Ni, Co of een mengsel hiervan met een of meer der elementen Fe, Cu en Mn en m voldoet aan $1/3 \leq m < 3$.

De genoemde verbindingen, voorgesteld in de niet-voorgepubliceerde Nederlandse octrooiaanvraag 75 12 833 ten name van aanvraagster (PHN 8212), zijn voor wat hun eigenschappen met betrekking tot het opnemen van waterstof betreft vergelijkbaar met de eerder genoemde bekende verbindingen.

De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van de tekening, welke schematisch is en niet op schaal.

Fig. 1a en 1b tonen in langsdoorsnede een uitvoeringsvorm van een koelmachine met twee thermodynamische eenheden.

Fig. 2 toont in een langsdoorsnede de koelmachine volgens fig. 1a en 1b, doch thans voorzien van regeneratoren in de verbindingsleidingen.

Fig. 3a en 3b tonen in langsdoorsnede een uitvoeringsvorm van een warmtepomp met drie thermodynamische eenheden.

De koelmachine volgens de fig. 1a en 1b heeft met de verwijzingscijfers I en II aangeduide thermodynamische eenheden.

Thermodynamische eenheid I bevat een eerste kamer

7601906

PHN 8307

1 waarin zich een sorptiemiddel 2 bevindt. De eerste kamer 1 is via een warmteklep 3 als verbreekbare warmteoverbrenginrichting verbonden met een te koelen voorwerp 4 binnen een dubbelwandig vacuümgeïsoleerd huis 5. Warmtekleppen zijn bekend, bijvoorbeeld uit het Amerikaanse octrooischrift 3.397.549.

De eerste kamer 1 is verder via een warmteklep 6 verbreekbaar verbonden met een radiator 7, opgesteld binnen een warmte opnemende ruimte 8.

Tenslotte is de eerste kamer 1 via een verbindingleiding 9 verbonden met een tweede kamer 10, waarin zich een sorptiemiddel 11 alsmede een elektrisch verhittingselement 12 bevinden.

Voor onderdelen van de thermodynamische eenheid II die corresponderen met die van de eenheid I zijn dezelfde verwijzingscijfers vermeerderd met het getal 20, gebruikt.

De tweede kamer 10 van eenheid I is via een warmteklep 40 als warmteoverbrenginrichting verbreekbaar verbonden met de tweede kamer 30 van eenheid II. De tweede kamer 30 is verder via een warmteklep 41 verbreekbaar verbonden met een radiator 42 binnen ruimte 8.

De thermodynamische eenheden I en II bevatten waterstof als werkmedium en zijn voorzien van warmteïsolatie 43.

De sorptiemiddelen 2 en 22 zijn identiek. Als sorptiemiddelen zijn in het onderhavige geval bijvoorbeeld aanwezig:

Sorptiemiddel
2 = Nd Ni ₅
11 = La Ni ₂
22 = Nd Ni ₅
31 = La Ni ₄ Cu

De werking van de inrichting is als volgt.
Met behulp van verhittingselement 12 wordt het met waterstof

7601906

PHN 8307

verzadigde LaNi_2 in de kamer 10 van eenheid I verhit tot 260°C . Waterstof wordt dan gedesorbeerd onder een evenwichts-
druk (dat wil zeggen de temperatuurafhankelijke waterstof-
druk boven het hydride) van ca 45 atm. Deze waterstof stroomt
5 (fig. 1a) via leiding 9 naar het NdNi_5 in kamer 1 en wordt
hierdoor geabsorbeerd. Het NdNi_5 neemt hierbij een tempera-
tuur aan van 50°C corresponderend met de evenwichtsdruk van
45 atm. De vrijkomende reactiewarmte wordt via warmteklep
6 en radiator 7 afgestaan aan ruimte 8. Zoals met strepen
10 in fig. 1a is aangegeven, zijn de warmtekleppen 3 en 40
gedurende dit cyclusdeel gesloten.

Terwijl in eenheid I waterstofabsorptie plaats-
vindt in kamer 1, wordt in kamer 21 van eenheid II water-
stof gedesorbeerd uit het daarin aanwezige NdNi_5 bij een
15 temperatuur van -19°C en een corresponderende waterstofdruk
van 1 atm. De benodigde desorptiewarmte wordt via warmte-
klep 23 aan het te koelen voorwerp 4 onttrokken.

Warmteklep 26 is gesloten. De in kamer 21 vrije-
komen waterstof stroomt door leiding 29 naar het in kamer
20 30 aanwezige LaNi_4Cu dat deze waterstof absorbeert bij een
temperatuur van 50°C . De vrijkomende absorptiewarmte wordt
via warmteklep 41 en radiator 42 aan ruimte 8 afgestaan.

Wanneer nagenoeg alle waterstof uit het LaNi_2
in kamer 10 van eenheid I en uit het NdNi_5 in kamer 21 van
25 eenheid II is verdwenen, wordt verhittingselement 12 uit-
geschakeld en worden de warmtekleppen 3, 6, 23, 26, 40 en
41 in de in fig. 1b weergegeven standen gezet. De kamers 10
en 30 zijn nu thermisch met elkaar verbonden. Het LaNi_4Cu
in kamer 30 wordt nu verwarmd door het LaNi_2 in kamer 10.
30 Door de afkoeling van het LaNi_2 daalt de evenwichtsdruk ter
plaatse en begint het LaNi_2 waterstof te absorberen bij een
temperatuur van 150°C en een waterstofdruk van 1 atm. onder
afgifte van deabsorptiewarmte aan het LaNi_4Cu .

De door het LaNi_2 in kamer 10 geabsorbeerde water-
35 stof is vrijgemaakt uit het NdNi_5 in kamer 1, dat bij de even-

PHN 8307

wichtsdruck van 1 atm. een temperatuurniveau vertoont van -19°C . De desorptiewarmte wordt via warmteklep 3 aan het voorwerp 4 onttrokken. Warmteklep 6 is gesloten.

Door de opwarming van kamer 30 met behulp van kamer 10 wordt waterstof onder een druk van 45 atm. uit het LaNi_4Cu van ca 150°C in kamer 30 gedesorbeerd en geabsorbeerd door het NdNi_5 in kamer 21, dat een temperatuur aanneemt van 50°C . De bij de absorptie vrijkomende reactiewarmte wordt via warmteklep 26 en radiator 27 aan ruimte 8 afgestaan. Warmteklep 23 is gesloten.

Wanneer nagenoeg alle waterstof uit het NdNi_5 in kamer 1 van eenheid I en uit het LaNi_4Cu in kamer 30 van eenheid II is gedesorbeerd, en geabsorbeerd door resp. het LaNi_2 in kamer 10 van eenheid I en het NdNi_5 in kamer 21 van eenheid II, wordt verhittingsselement 12 weer ingeschakeld en de warmtekleppen 3, 6, 23, 26, 40 en 41 weer in de in fig. 1a weergegeven standen gebracht zodat de cyclus herhaald kan worden.

Voor de koelmachine volgens fig. 2 zijn dezelfde verwijzingscijfers als in de fig. 1a en 1b gebruikt.

In de verbindingsleiding 9 is een regenerator 44 en in de verbindingleiding 29 een regenerator 45 opgenomen.

Wanneer in eenheid I waterstof van hogere temperatuur van kamer 10 naar kamer 1 stroomt (fig. 1a) wordt in regenerator 44 warmte aan de regenerator-vulmassa afgestaan. Bij terugkeer van de waterstof van lagere temperatuur van kamer 1 naar kamer 10 (fig. 1b) wordt deze warmte door de waterstof weer uit de vulmassa opgenomen en komt zij ten goede aan de verwarming van kamer 30 van eenheid II.

Voor eenheid II geldt dat in de fase volgens fig. 1b de waterstof warmte afgeeft aan regenerator 45 en hieruit weer opneemt in de fase volgens fig. 1a.

De warmtepomp volgens de fig. 3a en 3b heeft drie thermodynamische eenheden A, B en C met bijbehorende

7601906

PHN 8307

eerste kamers resp. 50, 51 en 52 die elk via een verbindingsleiding resp 53, 54 en 55 zijn verbonden met een bijbehorende tweede kamer resp. 56, 57 en 58.

De drie eerste kamers bevatten hetzelfde sorptiemiddel 59.

In de tweede kamers 56, 57 en 58 bevindt zich resp. sorptiemiddel 60, 61 en 62.

De eerste kamers 50, 51, 52 zijn enerzijds, onderling parallel geschakeld, opgenomen in een eerste leidingsstelsel 63 dat verder een warmtetransportmedium, bijvoorbeeld olie, een pomp 64 voor het doen rondstromen van het warmtetransportmedium, een warmteuitwisselaar 65 voor het onttrekken van warmte aan een ruimte 66 alsmede afsluiters 67 bevat.

Anderzijds zijn de eerste kamers 50, 51, en 52 in parallelschakeling opgenomen in een tweede leidingsstelsel 68 dat eveneens warmtetransportmedium, een pomp 69, een warmteuitwisselaar 70 voor het afgeven van warmte aan een ruimte 71 alsmede afsluiters 72 bevat.

De tweede kamer 56 van eenheid A is voorzien van een elektrisch verwarmingselement 73.

De tweede kamers 56, 57 en 58 zijn opgenomen in een slechts ten dele weergegeven leidingsstelsel 74 voor lucht als warmtetransportmedium, in welk stelsel kleppen 75, 76 en 77 zijn opgenomen.

De thermodynamische eenheden A, B en C bevatten weer waterstof als werkmedium, terwijl bijvoorbeeld de volgende combinatie van sorptiemiddelen wordt toegepast:

Sorptiemiddel		Bedrijfstemperatuur tussen circa	
59	$\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Ni}_{5.2}$	0° C	40° C
60	LaNi_2	140° C	195° C
61	LaCo_5	85° C	140° C
62	$\text{LaCo}_{1.2}\text{Ni}_{3.8}$	40° C	85° C

PHN 8307

Bij de lagere bedrijfstemperatuur van de sorptiemiddelen behoort een waterstof-evenwichtsdruck van 1 atm. en bij de hogere bedrijfstemperatuur 12 atm.

De werking van de inrichting is verder als volgt.

5 In de in fig. 3a weergegeven bedrijfstoestand wordt sorptiemiddel 60 door verwarmingselement 73 op een temperatuur van ca 195° C gehouden, zodat waterstof hieruit wordt verdreven, naar kamer 50 stroomt en aldaar door sorptiemiddel 59 wordt geabsorbeerd op een temperatuur van ca 10 40°C onder afgifte van de vrijkomende absorptiewarmte aan het circulerende transportmedium in leidingsysteem 68. Evenzo vindt in kamer 58 desorptie van waterstof uit sorptiemiddel 62 plaats op ca 85°C en absorptie door sorptiemiddel 59 in kamer 52 op ca 40°C, onder afgifte van de vrijkomende 15 absorptiewarmte aan het circulerende transportmedium in leidingsysteem 68.

Het transportmedium in leidingsysteem 68 geeft de uit de kamers 50 en 52 opgenomen warmte in warmteuitwisselaar 70 af aan de ruimte 71.

20 De voor kamer 58 in dit deel van de cyclus benodigde desorptiewarmte is afkomstig van kamer 57, waarin sorptiemiddel 61 juist waterstof absorbeert op een temperatuur van ca 85°C onder afgifte van de vrijkomende absorptiewarmte aan de langsstromende lucht.

25 De door sorptiemiddel 61 geabsorbeerde waterstof is gedesorbeerd uit sorptiemiddel 59 in kamer 51, bij een temperatuur van ca 0°C. De desorptiewarmte is door sorptiemiddel 59 via het in leidingsysteem 63 circulerende transportmedium en de warmteuitwisselaar 65 onttrokken aan ruimte 66.

30 Bij het volgende deel van de cyclus is verwarmings-element 73 uitgeschakeld en bevinden de kleppen 75, 76, 77 alsmede de afsluiters 67 en 72 zich in de fig. 3b weergegeven standen.

35 In de tweede kamers 56 en 58 vindt nu waterstofabsorptie plaats resp. op ca 140°C en ca 85°C, terwijl in de tweede kamer 57 desorptie plaatsvindt op ca 140°C, waarbij

7601906

PHN 8307

de benodigde desorptiewarmte geleverd wordt door de kamer 56.

De in kamer 58 vrijkomende absorptiewarmte kan bijvoorbeeld aan ruimte 71 worden toegevoerd of anderszins nuttig worden gebruikt.

De in het onderhavige deel van de cyclus vereiste desorptiewarmte voor de eerste kamers 50 en 52 wordt via leidingsysteem 63 in warmteuitwisselaar 65 aan ruimte 66 onttrokken (desorptietemperatuur ca 0°C).

Tegelijkertijd wordt de in eerste kamer 51 ontwikkelde absorptiewarmte via leidingsysteem 68 en warmteuitwisselaar 70 aan ruimte 71 afgestaan.

Vanzelfsprekend zijn allerlei andere uitvoeringsvormen mogelijk.

In plaats van een elektrisch verwarmingsselement 73 kan elke willekeurige warmtebron worden toegepast (bijvoorbeeld een brander, de met een zonnecollector opgevangen zonne-energie etc.)

CONCLUSIES:

1. Inrichting voor het transport van warmte van lagere naar hogere temperatuur door cyclische desorptie, bevattende tenminste een thermodynamische eenheid met een eerste kamer, waarin zich een sorptiemiddel voor een werkmedium bevindt, een de eerste kamer met een te koelen plaats verbreekbaar verbindende eerste warmteoverbrenginrichting, een de eerste kamer met een te verwarmen plaats verbreekbaar verbindende tweede warmteoverbrenginrichting, een via een verbindingsleiding met de eerste kamer verbonden tweede kamer, waarin zich een sorptiemiddel bevindt dat bij gelijke werkmediumdruk werkmedium sorbeert bij een hoger temperatuurniveau dan het sorptiemiddel in de eerste kamer, waarbij de tweede kamer verder is voorzien van een warmtebron en van een de tweede kamer met een warmteafnemer verbreekbaar verbindende derde warmteoverbrenginrichting voor het door cyclisch verwarmen en koelen van het sorptiemiddel in de tweede kamer toevoeren resp. onttrekken van werkmedium aan de eerste kamer, met het kenmerk, dat twee of meer thermodynamische eenheden aanwezig zijn,

7601906

PHN 8307

5 waarvan de eerste kamers hetzelfde sorptiemiddel bevatten
doch de tweede kamers onderling verschillende sorptiemid-
delen die bij gelijke werkmediumdruk onderling op verschil-
lende temperatuurniveau's sorberen, waarbij de tweede ka-
mers onderling in een volgorde van afnemend sorptietempera-
tuurniveau zijn gerangschikt en van elk paar naburige twee-
de kamers die met het hogere sorptietemperatuurniveau,
als warmtebron voor die met het lagere sorptietemperatuur-
niveau, hiermede via de derde warmteoverbrenginrichting
10 verbreekbaar is verbonden.

2. Inrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat in elke verbindingleiding één of meer regeneratoren zijn
opgenomen.

15 3. Inrichting volgens conclusie 1 of 2, met het ken-
merk, dat het werkmedium waterstof is en de eerste en twee-
de kamers één of meer van de verbindingen geselecteerd uit
de groep verbindingen van de formule AB_n bevatten, waarin
A staat voor calcium of één of meer zeldzame aardmetalen,
inclusief Y, eventueel gecombineerd met Th en/of Zr en/of
20 Hf, waarin B staat voor Ni en/of Co, eventueel gecombineerd
met Fe en/of Cu en waarin n een waarde heeft tussen onge-
veer 3 en ongeveer 8,5.

25 4. Inrichting volgens conclusie 1 of 2, met het ken-
merk, dat het werkmedium waterstof is en de eerste en twee-
de kamers één of meer van de verbindingen geselecteerd uit
de groep verbindingen van de formule AD_m bevatten, waarin
A staat voor één of meer zeldzame aardmetalen, inclusief
Y, en D staat voor een of meer metalen uit de groep gevormd
door Ni, Co of een mengsel hiervan met een of meer der
30 elementen Fe, Cu en Mn en m voldoet aan $1/3 \leq m < 3$.

Eindhoven, 24 februari 1976.

7601906

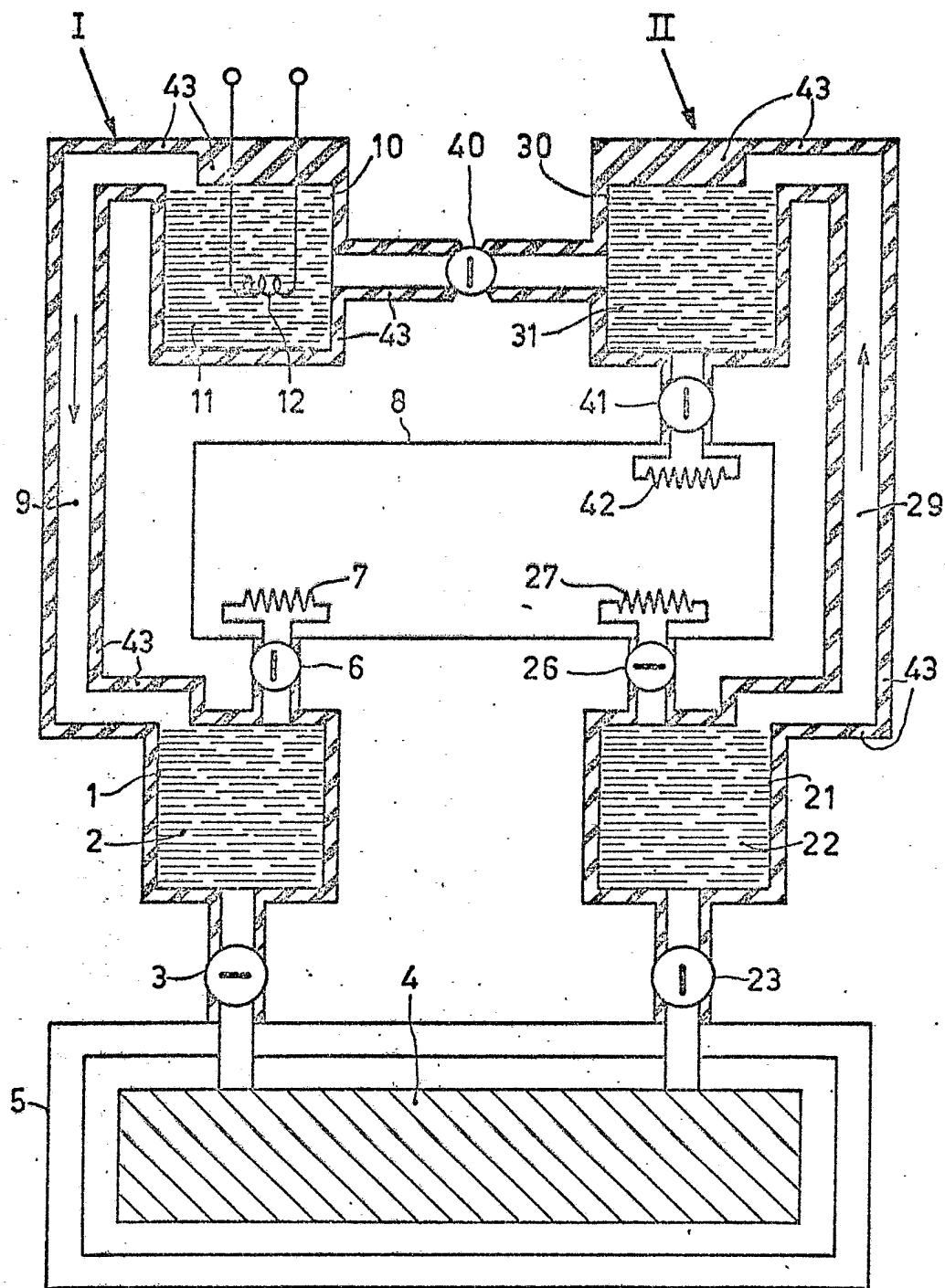


Fig. 1a

7601906

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken

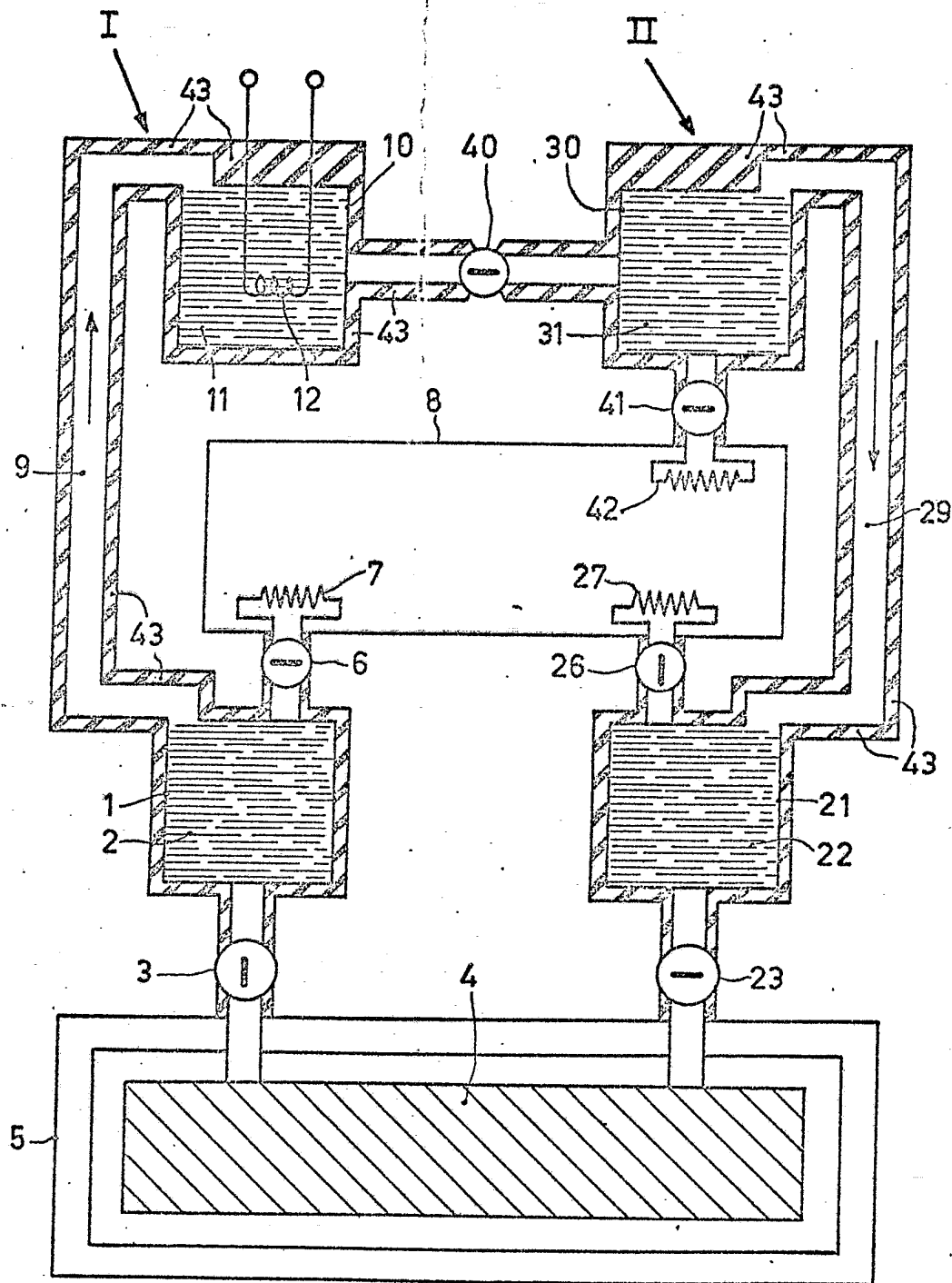


Fig.1b

7601906

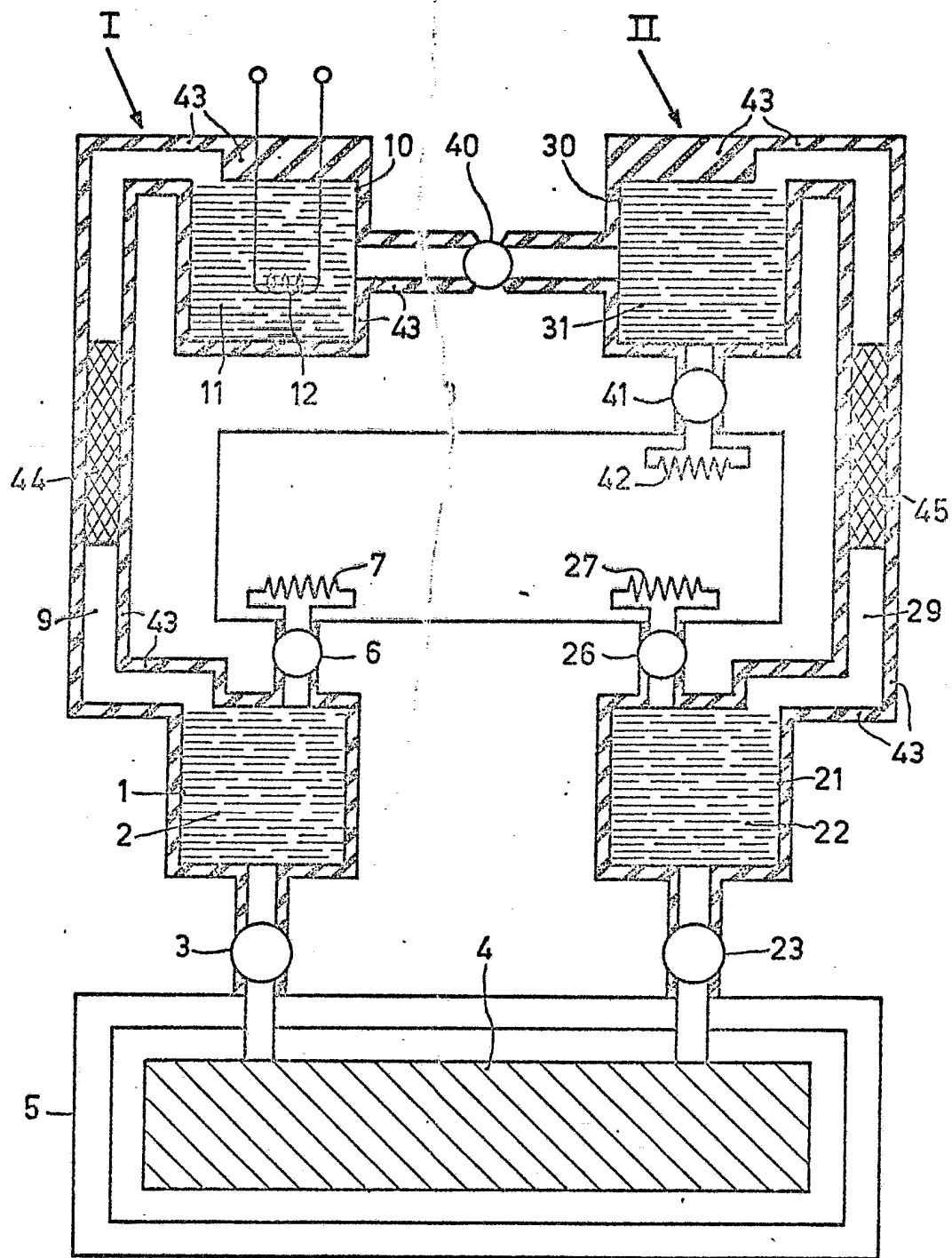


Fig. 2

7601906

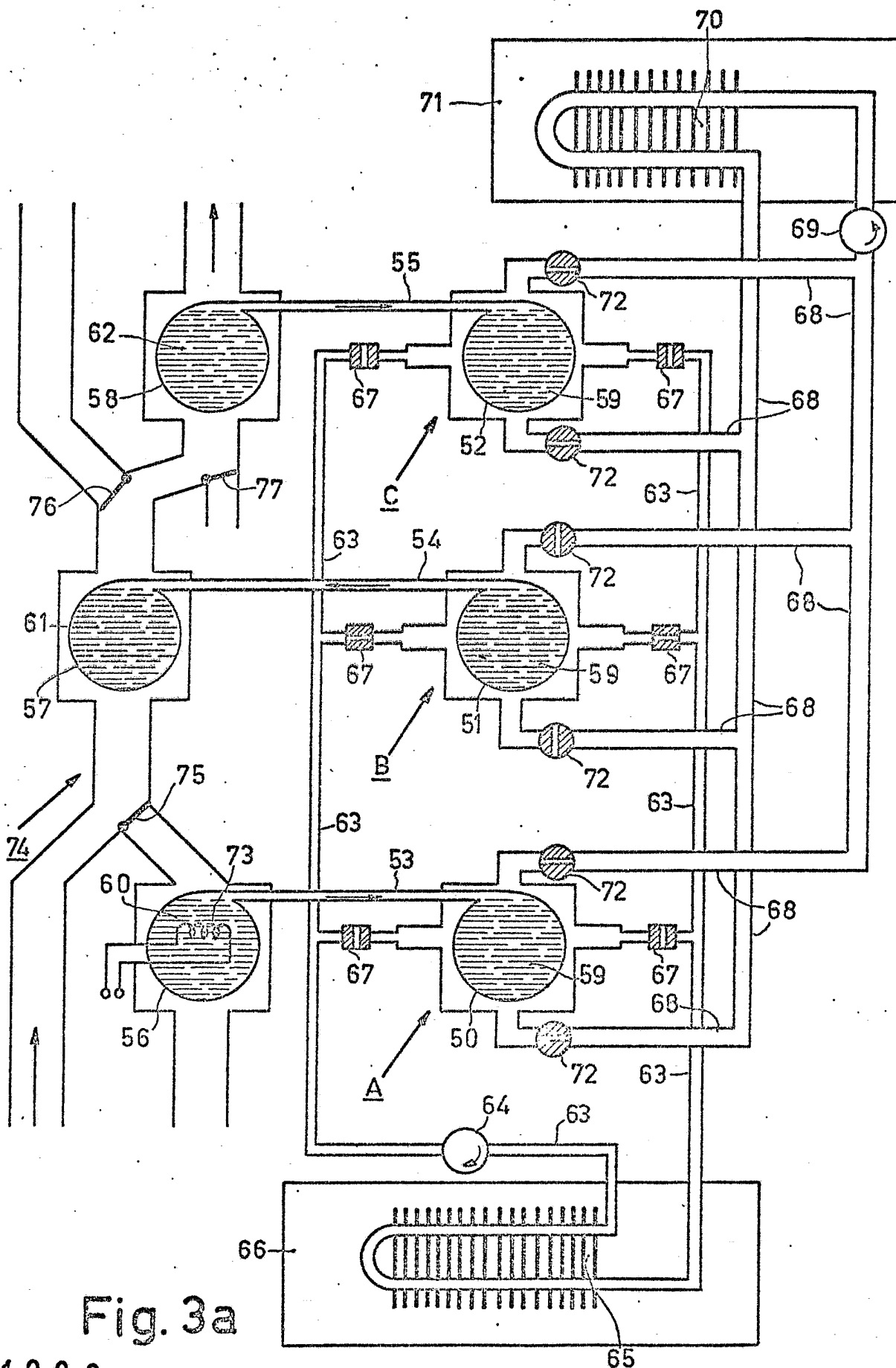


Fig. 3a

7601906

